

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02239208 A**(43) Date of publication of application: **21.09.90**

(51) Int. Cl.

G02B 6/12
// C01B 33/12
H01L 31/0248
H01L 33/00

(21) Application number: **01061875**(22) Date of filing: **13.03.89**(71) Applicant: **RICOH RES INST OF GEN ELECTRON**(72) Inventor: **AKIYAMA SHOICHI
KUMANO KATSUFUMI**(54) **OPTICAL MEMBER FORMED BY USING THIN FILM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To stabilize optical characteristics over a long period of time and to allow the production at a low temp. by specifying ratio of the quantity of H taken in the form of an N-H bond into a thin film to the quantity of H taken in the form of an O-H bond therein to ≤ 1 and specifying a refractive index, optical band gap and the absorption peak based on the N-H bond.

CONSTITUTION: The thin film is composed of 28.5 to 42.8 atomic % Si, 0 to 67.5 atomic % O, 0.1 to 57.1 atomic % N, and 0.1 to 16.7 atomic % H. Of the Si, O, N

and H, the H is taken into the film in the form of the N-H bond and the O-H bond and $H(N-H)/H(O-H)$ is ≤ 1 . The refractive index n of the thin film is in a $1.45 \leq n \leq 2.2$ range with light of 632.78nm wavelength and the optical band gap E_g is in an $1.8 \leq E_g \leq 6.5$ eV range. The IR absorption spectra of the thin film has the absorption peak based on the N-H bond at about $3,400\text{cm}^{-1}$ wave number and the absorption wave number $\nu(N-H)$ is in a $3,330\text{cm}^{-1} \leq \nu(N-H) \leq 3,400\text{cm}^{-1}$ range. The refractive index is changed with good reproducibility in this way and the characteristics are stabilized over a long period of time; in addition, the production at a low temp. is possible.

COPYRIGHT: (C)1990 JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-239208

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月21日

G 02 B 6/12

A 7036-2H

N 7036-2H

// C 01 B 33/12
H 01 L 31/0248
33/00

Z 6570-4G

A 7733-5F
7522-5F

H 01 L 31/08

F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 薄膜を用いた光学部材

⑯ 特 願 平1-61875

⑰ 出 願 平1(1989)3月13日

⑱ 発 明 者 秋 山 省 一 宮城県名取市高館熊野堂字余方上5-10 リコー応用電子研究所株式会社内

⑲ 発 明 者 熊 野 勝 文 宮城県名取市高館熊野堂字余方上5-10 リコー応用電子研究所株式会社内

⑳ 出 願 人 リコー応用電子研究所 宮城県名取市高館熊野堂字余方上5-10
株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 樺 山 亨 外1名

明 細 書
発明の名称

薄膜を用いた光学部材

特許請求の範囲

1. 基板上に形成された薄膜を用いた光学部材であって、

上記薄膜は、Si:28.5~42.8at%,O:0~57.5at%,
N:0.1~57.1at%,H:0.1~16.7at%により組成され、
薄膜中にN-H結合の形で取り込まれたHの量の、O-
H結合の形で取り込まれたHの量に対する比が1以
上であり、

上記薄膜の屈折率nは、波長632.78nmの光に対
して、 $1.46 \leq n \leq 2.2$ の範囲内にあり、光学的バン
ドギャップ E_g は、 $1.8 \leq E_g \leq 6.5$ eVの範囲内にあり、

且つ上記薄膜が、その赤外線吸収スペクトルに
おいて、上記N-H結合に起因する吸収ピークを波
数 3400cm^{-1} 付近に有し、その吸収波数 ν (N-H)が
 $3330\text{cm}^{-1} \leq \nu$ (N-H) $\leq 3400\text{cm}^{-1}$ であることを特徴
とする、薄膜を用いた光学部材。

2. 請求項1に於いて、

薄膜の屈折率が膜厚方向に変化していることを
特徴とする、薄膜を用いた光学部材。

発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、薄膜を用いた光学部材に関する。

【従来の技術】

近來、光導波路や光学的多層膜等、薄膜を用い
た光学部材が光学技術の分野で重要な役割を演ず
るようになってきており、種々のものが実用化さ
れ、また提案されている。

薄膜を用いた光学部材として望ましい条件を列
挙してみると、これらはおおよそ以下の5条件に集
約される。

条件I:薄膜の屈折率を設計値に応じて調整でき
ること。

条件II:光の伝送における光減衰量が小さいこ
と。

条件III:薄膜の作製時に生ずる歪みが十分に小
さいこと。

条件IV:薄膜の光学特性が長期間にわたって安

定していること。

条件V:薄膜の作製が低温度で可能なこと。

これら5条件の内、条件I,IIは光学部材としては当然に要請される条件である。

条件IIIは、薄膜を用いた光学部材の作製の歩留まりを良くするための条件である。作製時に生ずる歪みが大きいと応力により薄膜が破壊され易く、光学部材作製の歩留まりが低くなって光学部材の低コスト化が困難となる。また、薄膜の破壊に到らないまでも、光学部材に反り等の変形を生じて光学部材作製上の支障となる。

条件IVが満足されないと光学部材の寿命が短く、製品としての価値が低くなってしまふ。

条件Vは、以下の如き理由で要請される。

即ち、薄膜を用いた光学部材の場合、発光素子や受光素子、光スイッチや薄膜トランジスター等の半導体素子が薄膜とともに集積される場合が多い。これら半導体素子は、薄膜とは異なる独自の材料、独自の作製法で作製されるため、素子完成後の耐熱温度も互いに異なる。例えば、GaAlAsを

用いた半導体レーザー素子の耐熱温度は略500°C、 α -Siを用いた受光素子の耐熱温度は略300°C、KD P結晶による光スイッチでは略500°C、薄膜トランジスターでは略300°Cである。

従って、もし薄膜の成膜温度がこれら半導体素子の耐熱温度より高い場合には、これらを集積する場合に、先ず薄膜を作製し、次いで耐熱温度の高い素子から順に集積を行なわねばならない。このため光学部材に用いられる薄膜の作製温度が高いと、素子集積プロセスの自由度が大きな制限を受けることになる。また、光学部材に用いられる薄膜の作製温度が高いと、薄膜を形成する基板の材料が制限されることになりこれが光学部材のコスト上昇の原因となる。例えば、基板に透光性が要求される場合、薄膜の作製温度が高くと基板として高価な石英ガラスを用いねばならなくなる。

従来、光学部材に用いられる薄膜で、上記条件I,IIIを満足するものとして、シリコン酸化窒素が知られている (Appl.Phys.Lett.47(4) 1985)。シリコン酸化窒素は、上述の如く条件I,IIIを

満足するが、他の条件II,IV,Vを満足することができない。

即ち、このシリコン酸化窒素は熱窒化法という熱平衡状態での化学反応を利用して作製されるため、作製温度はSiO₂の融点から大きく下げることが出来ないためであり、実際に作製温度は1100°Cという高温である。従って条件Vを満足できない。さらに屈折率を調整するためにSiO₂中にHを入れてSiOHとする際に、OとHとで原子半径、原子価が異なるため、膜に応力が発生するので、これを避けるためにHを加えてSiOH₂組成とする必要があるが、Hが膜中にO-H結合として取り込まれるため、これが原因となって光減衰量が増加し、特性の安定化の低下が生ずる。従って条件II,IVが満足されない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上述した事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、上記条件I~Vを有効に満足し得る、薄膜を用いた新規な光学部材の提供にある。

〔課題を解決するための手段〕

以下、本発明を説明する。本発明の光学部材は「基板上に薄膜を形成して」なる。

請求項1の光学部材に於いて上記薄膜は、以下の如き条件を満足する。

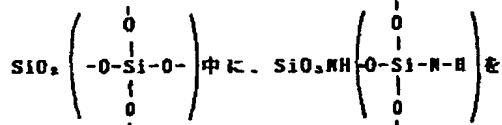
即ち、まず組成の面から見ると上記薄膜は、Si:28.5~42.8at%,O:0~67.5at%,N:0.1~57.1at%,H:0.1~16.7at%により組成される。

Si,O,N,Hの内、HはN-H結合およびO-H結合の形で取り込まれるが、N-H結合の形で取り込まれたHの量;X(N-H)の、O-H結合の形で取り込まれたHの量;H(O-H)に対する比;H(N-H)/H(O-H)が1以上である。

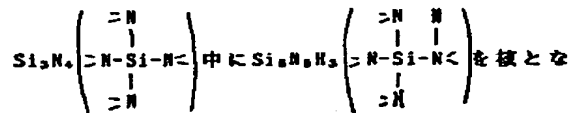
光学特性の面からすると、上記薄膜の屈折率 n は波長632.78nmの光に対して、 $1.48 \leq n \leq 2.2$ の範囲内にあり、光学的バンドギャップ E_g は、 $1.8 \leq E_g \leq 8.5$ eVの範囲内にあり、薄膜の赤外線吸収スペクトルは上記N-H結合に起因する吸収ピークを波数 3400cm^{-1} 付近に持ち、吸収波数 ν (N-H)は $3330\text{cm}^{-1} \leq \nu$ (N-H) $\leq 3400\text{cm}^{-1}$ の範囲にある。

請求項2の光学部材は、上記請求項1の全ての特徴に加えて、薄膜の屈折率が膜厚方向に変化しているという特徴を有する。

薄膜に関する上記組成を原子結合模型により示すと以下ようになる。即ちO,Nの量に就いては



核となるSi原子の原子数で、0.1%含むSiONH組成(Si:33.3at%, O:87.5at%, N:0.1at%, H:0.1at%)から、



るSi原子数で0.1%含むSiNH組成(Si:42.8at%, N:57.1at%, H:0.1at%)までであり、またHの量に就いては、光学部材として適正な範囲の上限がSi₃N₄H₂組成に於ける18.7at%である。O,N,Hの残部がSiの量となる。

【作用】

一般に、Si,O,N,Hから構成される薄膜は、赤外

発明に於いては光学部材に用いられる薄膜は、薄膜中に含まれるHに就いて、N-H結合の形で取り込まれたHの量;H(N-H)の、O-H結合の形で取り込まれたHの量;H(O-H)に対する比;H(N-H)/H(O-H)が1以上である。即ち、HはO-H結合の形に比べてN-H結合の形でより多く薄膜中に取り込まれている。O-H結合の形で取り込まれた場合は、前述のように伝送光に対する光減衰が大きいが、本発明ではHの多くがN-H結合の形で薄膜中に取り込まれるためO-H結合の割合が相対的に低下し、O-H結合に起因する光減衰は有効に軽減される。

また、薄膜中にHが添加されることにより薄膜作製中に薄膜に歪みが発生しにくくなるので、条件IIIも有効に満足される。

一方、シリコン酸窒化膜中のN-H結合による吸収に就いては、Journal of Electro-chemical Society vol.133 No.7 1986のW.A.P.Claassen et alによる論文に検討されており、それによればN-H結合による吸収波数は、Si原子と結合したN原子とO原子の数に対応して変化し、結合形と吸収

領域から紫外領域にわたって高い光透過性を示すので光学部材に適している。

屈折率に就いては、SiとOのみを含むSiO₂の屈折率が1.45、SiとNからなるSi₃N₄では2.2であるが、本発明の光学部材に用いる薄膜は、上記SiO₂とSi₃N₄の中間の任意の組成をとることが可能であるので、上述の如く1.48から2.2の屈折率範囲で任意に設定できる。この屈折率範囲は、従来から光学部材の材料として用いられている多くの他の材料、例えばAl₂O₃;1.45,ZrO₂;2.05等の屈折率を含んでいる。即ち、本発明の光学部材に用いる薄膜は条件Iを有効に満足する。

光学的バンドギャップE_gの範囲も薄膜の作製条件により1.8~8.5eVの範囲で任意に設定できるので、これを最大に設定したときは波長200nm程度の紫外線の伝送が可能であるし、最小に設定すると可視光を伝送できる。従って、薄膜の吸収端を紫外領域から可視領域にわたる広い波長領域に設定することができる。

次に、条件IIの光減衰量に就いて見ると、本

波数の関係は次ぎの表1の如くである。

結 合 形	表 1			
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{Si}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$
吸収 波数	3330 cm ⁻¹	3353 cm ⁻¹	3375 cm ⁻¹	3400 cm ⁻¹

シリコン酸窒化膜は、表1に示した4種の結合形が、ある割合で混合した組成を有しており、波数3400cm⁻¹付近の吸収ピークは、上記4種の結合形に応じた吸収が、上記組成における含有量に応じた強度で重畳したものとして与えられる。

一方に於いて、薄膜の屈折率は薄膜を構成する物質の特性の外に、一般に薄膜に於ける充填係数の影響を強く受ける。

「充填係数」は、薄膜中の実質部分と空隙部分の比を表すものであり、空隙の多い膜ほど充填係数は小さい。薄膜の屈折率は薄膜の組成が同じでも充填係数により変化する。

一般に、充填係数の小さい、即ち空隙の多い薄

膜は、屈折率、誘電率、光透過率、絶縁耐電圧等の特性が経時的に変化しやすいため、光学部材への使用に適さない。

さて、本発明のようにN-H結合の吸収波数を「N-H結合に起因する吸収ピークを波数 3400cm^{-1} 付近に持ち、吸収波数 $\nu(\text{N-H})$ が $3330\text{cm}^{-1} \leq \nu(\text{N-H}) \leq 3400\text{cm}^{-1}$ の範囲にある」ように規定すると、結合形と吸収波数に関する表1の対応関係を用いて、吸収波数からN-Si結合とO-Si結合の組成比が明らかになり、これにより薄膜の有すべき屈折率（充填率1に於ける値）が決定される。従って、薄膜の設計上のN-H結合に対応する吸収波数から決定した組成に於いて薄膜が有すべき屈折率（充填率1に於ける値）と、実際の薄膜の屈折率を比較することにより薄膜の充填率が1であるか否かを知ることができ、充填率1となった薄膜の薄膜形成条件により充填率を1とする条件も知ることができる。

このようにして、充填率が略1の薄膜を確実に作製できる。この薄膜は充填率が略1であるため

変化させると薄膜の屈折率を連続的に変化させることができる（請求項2の発明）。

またシリコン系としては、 SiH_4 の他に、 Si_2H_6 、 SiCl_4 、 SiF_4 等、Siを含む無機化合物や、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 等のSiを含む有機化合物でガス化し得るものが使用可能であり、酸素および窒素供給源の混合ガスとしては上記のもののほか、 CO 、 N_2O 、 NO 、 O_2 等のうちのいくつかを組合せたものを用いることができる。

また、薄膜作製時の条件は原料ガス圧力が $10^{-4} \sim 10\text{Torr}$ 、RF電力は電力密度が $0.01 \sim 10\text{W}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 3\text{W}/\text{cm}^2$ 、基板温度は $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 250^\circ$ で良好な薄膜作製が可能である。

またECRプラズマCVD法で薄膜作製を行なうときも、上記高周波プラズマCVD法の場合と同様の原料ガス、基板温度で薄膜作製が可能であり、原料ガスの圧力範囲は $10^{-4} \sim 10^{-2}\text{Torr}$ 、μ波電力 $100\text{V} \sim 5\text{KV}$ で行ない得る。

次に、請求項2の発明に就き説明すると、前

経時的な変化が少なく、その特性が長期にわたって安定している。従って、条件IVが有効に満足される。

事実、N-H結合による吸収波数が $3300\text{cm}^{-1} \sim 3400\text{cm}^{-1}$ の範囲にある上記薄膜は、上記条件I～IVを良好に満足することが実験的に確認された。

また、本発明の光学部材に使用される薄膜は、適当な作製法を用いることにより 250°C 以下という極めて低温での作製が可能である。従って、本発明の光学部材に使用される薄膜は、条件Vをも満足する。

本発明の光学部材に用いる薄膜の作製方法としては、高周波プラズマCVD法、ECRプラズマCVD法等、各種の薄膜作製法を利用できる。

高周波プラズマCVD法を使用するときはシリコン源として SiH_4 、酸素および窒素供給源として CO_2 、 N_2 、 NH_3 の混合ガスを用い、 SiH_4 に対する上記混合ガスの比が $1:5 \sim 1:200$ 好ましくは $1:200$ 前後で行なうことが可能である。さらに、混合ガス中の $\text{CO}_2/(\text{NH}_3+\text{N}_2)$ を $0 \sim 10$ 好ましくは $0 \sim 2$ の範囲で

述のように本発明の光学部材に用いる薄膜は、作製条件により屈折率を変えることが出来るので、薄膜作製中に作製条件を変化させることにより薄膜中の屈折率を膜厚方向へ変化させることができる。換言すれば薄膜中に、複数の、互いに屈折率の異なる領域を任意の厚さで作製できる。

厚み方向に屈折率のことなる構造の薄膜は、屈折率の異なる薄膜を積層して堆積し、実現することも出来るが、この作製方法では屈折率の異なる各層の界面部が、作製環境中に浮遊する不純物粒子に一旦さらされることになり、これら粒子の影響により上記界面部が凹凸ある荒れた状態となることを避け難い。各層を作製する間に基板を外気に曝さないロードロック機構を用いて、極めて高度の真空中で成膜を行なっても作製環境中には依然として多数の有機物粒子等の浮遊があり、これらが界面に吸着して凹凸を形成する問題は避けがたい。

しかるに、本発明の光学部材に使用される薄膜の形成の際、作製条件を変化させることにより得

られる薄膜では、屈折率を変化させた膜厚部分の形成の際、界面部に不純物が集中して混入することがないので屈折率の変化する界面が極めて平滑に作製される。

また、屈折率の異なる膜厚間の屈折率が連続して変化する領域は、例えばRFプラズマCVD法の場合、その堆積速度が、数10Å/分から1μm/分程度の範囲であるから、屈折率を変化させるための動作に要する時間を数秒以内に終了することも可能であり、また原料ガスを徐々に変化させることも可能であるから、上記領域の厚さも10Å以下から100μm以上まで制御することが可能である。従って、例えば原料ガスを急激に変化させることにより導光路や光導波路、カットオフフィルタや増反対コーティング、無反射コーティング、マイクロレンズ等、屈折率の異なる複数の領域を持つ光学部材に於いて重要な、屈折率の急峻な変化を持つ界面を厚さ数μmのオーダーで容易に得ることもできる。

また、原料ガスの徐々にの変化により膜厚方向に

連続した屈折率の分布を持つ薄膜が得られる。この薄膜は屈折率分布型導波路や屈折率分布型レンズアレイ等に利用できる。

もっとも、請求項2の発明は請求項1の発明の特徴に加えて、薄膜の屈折率が厚み方向に変化している点の特徴とするものであるから、屈折率の異なる薄膜を積層したものであっても、積層された各薄膜が、請求項1の薄膜の特徴を有するならば、やはり請求項2の発明の光学部材を構成する。このような例は、後に説明する実施例2のマイクロレンズの場合が、これに該当する。

〔実施例〕

以下、具体的な実施例を5例説明する。

実施例1、2は請求項1の発明に関する実施例であり、実施例3～5は請求項2に関する実施例である。

実施例1

実施例1は、請求項1の発明を単層光導波路として実施した例である。

第1図は、この単層光導波路を説明図として示

している。符号10は基板、符号12は薄膜を示している。薄膜12はSiH₄、N₂、NH₃、CO₂の混合ガスを原料とする高周波プラズマCVD法により作製された。作製条件は以下の通りである。

薄膜作製条件

作製圧力 : 1.0Torr

基板材料 : ホウケイ酸ガラス

基板温度 : 250°C

RF電力密度 : 300mW/cm²

流量(SCCN) : 97781 97782 97783 97784 97785

SiH₄ : 1 1 1 1 1

N₂ : 150 125 120 110 105

CO₂ : 0 40 60 80 100

NH₃ : 50 35 20 10 5

上記条件で作製されたサンプル1～5に対する評価を表2に示す。

表 2

		97781	97782	97783	97784	97785
膜の	SI	41.9	40.9	38.3	34.2	33.9
	0	0.5	14.8	29.0	48.5	59.0

組成	N	47.4	37.5	27.3	18.1	5.0
A≡H(O-H)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
B≡H(N-H)	10.1	7.0	5.3	3.1	2.0	
B/A	100	70	50	30	20	
吸収波数		3330	3340	3355	3375	3400
屈折率		2.05	1.67	1.57	1.51	1.47
屈折率経時変化		なし	なし	なし	なし	なし
E _g		4.7	4.9	5.0	5.8	6.5
E _g 経時変化		なし	なし	なし	なし	なし
光減衰量		0.6	0.4	0.4	0.3	0.3
光減衰量 経時変化		なし	なし	なし	なし	なし
膜応力		7	5	3	3	3
充填係数		0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

この表2に於いて、吸収波数とあるのはN-H結合により吸収される光波の波数で単位はcm⁻¹、光減衰量の単位はdB/cm、E_gとあるのは光学的バンドギャップで単位はeV、膜応力の単位は10⁻⁸dyn/cm²である。なおA、Bは前述したように薄膜中にそれぞれO-H結合、N-H結合の形で取り込まれたHの

量を表す。

実施例2

実施例2も、請求項1の発明を単層光導波路として実施した例であり、実施例1の単層光導波路と同じく第1図の如き構成である。

薄膜の作製方法は、高周波プラズマCVD法であり、作製条件は以下の通りである。

薄膜作製条件

作製圧力 : 1.0Torr

基板材料 : ホウケイ酸ガラス

RF電力密度 : 300mW/cm²

流量(SCCN) : SiH₄ N₂ CO₂ NH₃

1 140 20 40

基板温度 : 97781 97782 97783 97784 97785

(°C) 150 170 200 250 300

このように、この実施例では各サンプル1～5の作製に於ける原料ガスの流量は共通であるが、各サンプルごとに基板温度が異なる。

上記条件で作製されたサンプル1～5に対する評価を表3に示す。

このように、本発明を単層光導波路として実施する場合、実施例1に示すように原料ガスの流量の比率を変えることにより屈折率を広い範囲で再現性良く変化させることができ、実施例2に示すように基板温度150°Cという極めて低い温度でも良好な薄膜形成を実現できる。

さらに、実施例1、2に示すようにこれら単層光導波路は十分に大きな光学的バンドギャップに於いても光減衰量が小さい。成膜時に発生する歪みも十分に小さく、薄膜作製中に薄膜が破断したり、あるいは成膜後に基板が反ったり、膜が剥離したりすることがない。また薄膜の充填率が1に極めて近いため特性も長期にわたって安定している。

実施例3

実施例3は、請求項2の発明をマイクロレンズとして実施した例である。

第2図に示すように、基板10として厚さ1mmのホウケイ酸ガラスを準備した。

この基板10の上に、高周波プラズマCVD法に

表

3

		97781	97782	97783	97784	97785
膜 の 組 成	Si	41.0	41.1	41.3	41.3	41.3
	O	12.1	12.0	11.8	11.7	11.7
	N	38.5	38.7	38.7	38.8	38.9
	A≡H(O-H)	2.1	1.2	0.5	0.1	0.1
	B≡H(N-H)	6.3	7.0	7.6	8.0	7.9
	B/A	3	5.8	15.2	80	79
吸収波数		3338	3338	3338	3335	3335
屈折率		1.74	1.74	1.75	1.76	1.76
屈折率経時変化		なし	なし	なし	なし	なし
E _g		4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
E _g 経時変化		なし	なし	なし	なし	なし
光減衰量		0.5	0.4	0.4	0.3	0.3
光減衰量 経時変化		なし	なし	なし	なし	なし
膜応力		6	6	6	6	6
充填係数		0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

各量の単位等は、実施例1に関する表2に準拠する。

より低屈折率の薄膜14を厚さ20μmに堆積する。具体的には、実施例1のサンプル5の作製条件と同じ条件で、サンプル5ののものと同一薄膜として、薄膜14を形成した。従って、この薄膜14に於ける組成は、上記実施例1のサンプル5と同じく、Si:33.9at%,O:58.0at%,N:5.0at%,H(O-H):0.1at%,H(N-H):2.0at%であり、N-H結合による赤外吸収波数3400cm⁻¹、屈折率1.47である。

この薄膜14の上に、フォトリソグラフィによりマイクロレンズの直径より若干小さい開口径(40μm)を持つレジストマスクを形成し、薄膜14を、フッ化アンモニウムとフッ酸の10:1混合液をエッチング液として5μmの深さまで化学エッチングした。このようにして直径50μmの深みが薄膜14に形成された。

続いて、酸蒸プラズマによりレジストマスクを除去し、再び高周波プラズマCVD法により、高屈折率薄膜を堆積する。具体的には、実施例1におけるサンプル2の作製条件と同一条件で成膜し、高屈折率薄膜として、Si:40.8at%,O:14.5at%,N:3

7.5at%, H(O-H):0.1at%, H(N-H):7.0at%, N-H結合による赤外吸収波数 3340cm^{-1} 、屈折率1.67の薄膜を厚さ $5\mu\text{m}$ に形成した。

その後、マイクロレンズとなる部分にレジストマスクをフォトリソグラフィにより作製し、レジストマスクの下部分を蝕き、高屈折率の薄膜部分をドライエッチング法で除去し、第2図に示すように高屈折率部分18をレンズ形状に残し、マイクロレンズを得た。

なおドライエッチング法は、 CHF_3 :50SCCM、圧力 10^{-4}Torr 、高周波電力1000V、イオンエネルギー400eVの条件によるリアクティブイオンエッチング法で行った。

このようにして得られたマイクロレンズの焦点距離は $473\mu\text{m}$ である。マイクロレンズの特性としてのこの焦点距離は、 500°C の温度下による1時間のアニールの前後で全く変化しなかった。

実施例4

実施例4は請求項2の発明を多層構造光導波路として実施した例である。第3図(I)は、その概

また、各層間の境界部に於いて、原料ガスの成分比率を変化させる時間は0.5秒とした。膜の堆積速度は略 $10\text{\AA}/\text{sec}$ であるので、各層の境界面を構成する屈折率変化層の厚さは 5\AA に抑えることができた。

走査型電子顕微鏡により観察したが上記境界面部分には凹凸が見られず、急峻な屈折率変化を持つ滑らかな境界面が形成された。

このようにして得られた多層構造型光導波路の光減衰量を測定したところ $0.1\text{dB}/\text{cm}$ であった。この値は、薄膜により作製された光導波路としては未だかつて達成されなかったものである。

また、この光減衰量は 500°C の温度下による1時間のアニールの前後で全く変化しなかった。

実施例5

実施例5は請求項2の発明を屈折率分布型光導波路として実施した例である。第4図(I)に示すように、この光導波路は基板10上に、厚み方向に屈折率分布を有する薄膜30を形成してなる。

基板10として厚さ 1mm のホウケイ酸ガラスを用

成を説明図として示している。符号10は、第1図、第2図と同じく基板を示し、この基板はホウケイ酸ガラスである。基板10上には、3層の薄膜16, 18, 20が積層される。

即ち、基板10の表面を清浄にしたのち、真空中にて加熱して、基板温度を 250°C に設定した。

そして先ず、実施例1に於けるサンプル5と同一の作製条件で、屈折率1.47の低屈折率層16を成膜した。続いて、実施例1のサンプル2と同一の作製条件で、屈折率1.67の高屈折率層18を成膜し、その後、上記低屈折率層16と同一条件で、低屈折率層20を成膜した。

従って、低屈折率層16, 20は屈折率1.47で、その組成は、 $\text{Si}:33.9\text{at}\%, \text{O}:59.0\text{at}\%, \text{N}:5.0\text{at}\%, \text{H}(\text{O}-\text{H}):0.1\text{at}\%, \text{H}(\text{N}-\text{H}):2.0\text{at}\%$ であり、高屈折率層18は屈折率1.67で、組成は $\text{Si}:40.9\text{at}\%, \text{O}:14.5\text{at}\%, \text{N}:37.5\text{at}\%, \text{H}(\text{O}-\text{H}):0.1\text{at}\%, \text{H}(\text{N}-\text{H}):7.0\text{at}\%$ である。

第3図(II)に示すように、第1層16と第3層20、即ち低屈折率層の厚さは $4.5\mu\text{m}$ 、第2層18の厚さは $10.2\mu\text{m}$ である。

い、基板温度を 250°C にして、高周波プラズマCVD法により成膜を行った。

原料ガスとして $\text{SiH}_4, \text{N}_2, \text{NH}_3, \text{CO}_2$ を用い、まずこれらの流量を屈折率1.47に合わせて SiH_4 :1SCCM, N_2 :105SCCM, NH_3 :5SCCM, CO_2 :100SCCMに設定し、この流量から、屈折率1.51の条件である SiH_4 :1SCCM, N_2 :110SCCM, NH_3 :10SCCM, CO_2 :80SCCMまで、時間を10分間かけて徐々に変化させ、その後、再び10分間かけて上の状態を逆に達することにより、厚さ $1.1\mu\text{m}$ の薄膜を得た。薄膜の厚さ方向に於いて、 $\text{Si}, \text{O}, \text{N}, \text{H}$ の組成は、第4図(II)に示す如くに変化している。

図に示す、第1、第2の低屈折率領域での組成は基板10の直上と薄膜30の表面で、 $\text{Si}:33.9\text{at}\%, \text{O}:59.0\text{at}\%, \text{N}:5.0\text{at}\%, \text{H}(\text{O}-\text{H}):0.1\text{at}\%, \text{H}(\text{N}-\text{H}):2.0\text{at}\%$ であり、高屈折率領域の中央部で、 $\text{Si}:34.2\text{at}\%, \text{O}:48.5\text{at}\%, \text{N}:18.1\text{at}\%, \text{H}(\text{O}-\text{H}):0.1\text{at}\%, \text{H}(\text{N}-\text{H}):3.1\text{at}\%$ であり上記中央部を境にして厚み方向へ対称的に変化しており、これに応じて屈折率の変化も上記中央部を境として厚み方向へ対称的に変化し

ている。

この屈折率分布のため、薄膜30を伝わる光は薄膜30内に閉じ込められて伝送される。光減衰量は0.1dB/cmと極めて小さい。

この光減衰量は500°Cの温度下による1時間のアニールの前後で全く変化しなかった。

【発明の効果】

以上、本発明によれば、薄膜を用いた新規な光学部材を提供できる。この光学部材は、これに使用される薄膜が、上記の如き構成となっているので、屈折率を再現性良く変化させることができ、光減衰量が小さい。従って、光学部材として良好な適性を有している。また、薄膜作製時に膜中に発生する歪みが十分に小さいから、製造の歩留まりも良く、製造後も基板の反りや、膜割れが生じない。さらに特性が長期にわたって安定しているから製品としての価値も高い。

また、低温で作製が可能であるから、半導体素子と集積する場合に、半導体素子の作製後に集積を行っても半導体素子を損なうことがない。また

本発明の光学部材に用いる上記薄膜は耐熱性が良いので、薄膜形成後に半導体素子の集積を行っても熱により損なわれることは無い。従って、素子集積の自由度が大きい。

図面の簡単な説明

第1図は、請求項1の発明の実施例を説明するための図、第2図は、請求項2の発明の1実施例たるマイクロレンズを説明するための図、第3図は、請求項2の実施例である多層構造型導波路を説明するための図、第4図は請求項2の発明の実施例である屈折率分布型光導波路を説明するための図である。

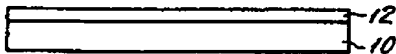
10...基板、12...薄膜

代理人 横山

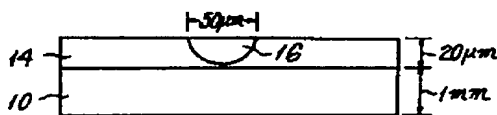
本多 章 慎



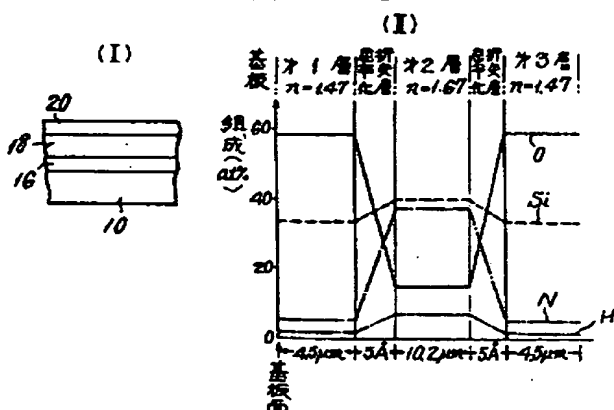
第1図



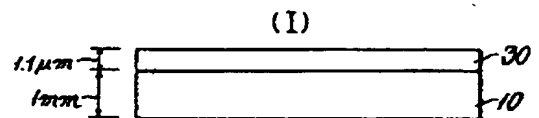
第2図



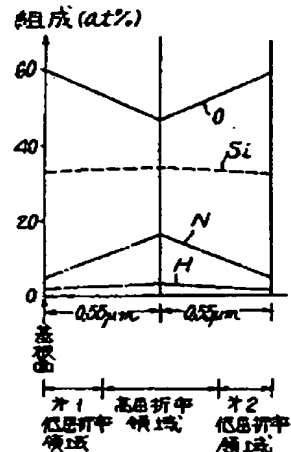
第3図



第4図



(I)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.